

PRODUCTION OF WATER-ABSORPTIVE RESIN OF EXCELLENT DURABILITY

Publication number: JP2255804 (A)

Also published as:

Publication date: 1990-10-16

 JP8026085 (B)

Inventor(s): NAGASUNA KINYA, SUMINAGA NORISUKE, KIMURA KAZUMASA, SHIMOMURA TADAO

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- **International:** C08F2/32; C08F2/38; C08F2/44; C08F8/00; C08F2/32; C08F2/38; C08F2/44; C08F8/00; (IPC1-7): C08F2/32

- **European:**

Application number: JP19890317673 19891208

Priority number(s): JP19890317673 19891208, JP19880308927 19881208

Abstract of JP 2255804 (A)

PURPOSE: To produce the title resin improved in water absorption rate, durability and liquid permeability by subjecting an aqueous solution containing a water-soluble, ethylenically unsaturated monomer, a crosslinking agent and a water-soluble chain transfer agent to reversed phase suspension polymerization. **CONSTITUTION:** A water-soluble, ethylenically unsaturated monomer (e.g. acrylic acid), 0.005-5mol%, based on this monomer, crosslinking agent (e.g. N,N'-methylenebisacrylamide) and 0.001-1mol%, based on this monomer, water-soluble chain transfer agent (e.g. mercaptoethanol) are dissolved in water to obtain an aqueous monomer solution in a 30wt.% to saturation concentration.; This aqueous solution is dispersed in an inert hydrophobic organic solvent (e.g. n-pentane) in the presence of a nonionic surfactant of an HLB of 2-7 (e.g. sorbitan fatty acid ester), and the obtained dispersion is subjected to reversed phase suspension polymerization in the presence of a radical initiator to obtain a water-absorptive resin. 100 pts.wt. this resin is mixed with 0-20 pts.wt. water, 0-200 pts.wt. hydrophilic organic solvent and 0.005-5 pts.wt. at least one hydrophilic crosslinking agent selected from among a compound having at least two functional groups reactive with the carboxyl groups and a polyvalent metal salt, and the resulting mixture is heated to 40-250 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

【添付書類】

12 266

刊
行
物
1

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 平2-255804

⑦ Int. Cl.³
C 08 F 2/32⑧ 識別記号
MCC⑨ 庁内整理番号
7107-4J

⑩ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全12頁)

⑪ 発明の名称 耐久性に優れた吸水性樹脂の製造方法

⑫ 特 願 平1-317673

⑬ 出 願 平1(1989)12月8日

⑭ 発明者 長 砂 欣 也 大阪府吹田市西御旗町5番8号 日本触媒化学工業株式

⑮ 発 明 者 角 水 恵 資 大阪府吹田市西御旗町5番8号 日本触媒化学工業株式

社中央研究所内

⑯ 発 明 者 木 村 和 正 大阪府吹田市西御旗町5番8号 日本触媒化学工業株式

社中央研究所内

⑰ 発 明 者 下 村 忠 生 大阪府吹田市西御旗町5番8号 日本触媒化学工業株式

社中央研究所内

⑱ 出 願 人 日本触媒化学工業株式

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

会社

明 細 書

1. 発明の名称

耐久性に優れた吸水性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A)および該単量体(A)に対し、架橋剤(B)0.005～5モル%および水溶性連鎖移動剤(C)0.001～1モル%を含有する30重量%～飽和濃度の該単量体(A)水溶液を分散性の存在下、重合不溶性な疎水性有機剤中に分散して逐相重合させることを特徴とする耐久性に優れた吸水性樹脂(D)の製造方法。

2. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A)および該単量体(A)に対し、架橋剤(B)0.005～5モル%および水溶性連鎖移動剤(C)0.001～1モル%を含有する30重量%～飽和濃度の該単量体(A)水溶液を分散性の存在下、重合不溶性な疎水性有機剤中に分散して逐相重合させて得た吸水性樹脂(D)の表面近傍を吸水性樹脂(B)中の官能基と反応しうる疎水性架橋剤(E)で架橋

させることを特徴とする耐久性に優れた吸水性樹脂(F)の製造方法。

3. 水溶性連鎖移動剤(C)が次亜硫酸塩である請求項1または2記載の製造方法。

4. 架橋剤(B)の使用量が水溶性エチレン性不飽和単量体(A)に対して0.02～1モル%である請求項1または2記載の製造方法。

5. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A)水溶液の濃度が35重量%～飽和濃度である請求項1または2記載の製造方法。

6. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A)がアクリル酸およびアクリル酸アルカリ金属塩および/またはアミン系塩を少なくとも50重量%含んでなる請求項1または2記載の製造方法。

7. 分散剤がJLJB2-7の非イオン系界面活性剤である請求項1または2記載の製造方法。

8. 非イオン系界面活性剤がソルビタン脂肪酸エステルである請求項7記載の製造方法。

9. 吸水性樹脂(D)100重量部に対して、水0～20重量部および疎水性有機剤(G)0～2

特開平2-255804(2)

0重量部の存在下、カルボキシル基と反応しうる2個以上の官能基を有する化合物(E-1)及び/または多価金属塩(E-2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の親水性樹脂類(E)を、0.005〜5重量部を混合し、40〜250℃で加熱することによりなる請求項2記載の製造方法。

10. 親水性樹脂類(E)が化合物(E-1)である請求項9記載の製造方法。

11. 化合物(E-1)が多価アルコール化合物、多価グリシジルエーテル化合物、多価オキサソリン化合物及び多価アミン化合物からなる群から選ばれた1種または2種以上のものである請求項10記載の製造方法。

12. 水が親水性樹脂(D)100重量部に対して0.5〜10重量部の量で用いられる請求項9記載の製造方法。

13. 親水性有機樹脂(G)が親水性樹脂(D)100重量部に対して0〜8重量部の量で用いられる請求項9記載の製造方法。

14. 加熱が70〜220℃である請求項9記載

の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐久性の優れた親水性樹脂の製造方法に関するものである。更に詳しくは、吸水倍率、吸水速度、乾燥時の耐久性に優れ、膨潤ゲルのペトツキが少なく透液性に優れた親水性樹脂の製造方法に関するものである。

かかる親水性樹脂は安価に簡単に製造でき、安全性に優れているだけでなく、優れた吸水能を持っているため、生理用品、紙オムツなどの衛生材料として、農園芸、緑化用の保水剤として、更にその広範な吸水性物品の材料として広く使用できる。

〔従来の技術〕

通常、自らの数10倍から数100倍の水を吸収する親水性樹脂が開発され、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生分野をはじめとして農林業分野、土木分野等に幅広く用いられている。

に劣化した分解を応じたり、また農園芸用などの長期間の使用で劣化した分解を経ることがあった。

これまでに知られている親水性樹脂の膨潤ゲルの劣化、分解の防止方法としては親水性樹脂に金属無機性金属塩やラジカル連鎖終止剤などを含有させる方法(特開昭63-118375号、特開昭63-152867号)、酸化剤を含有させる方法(特開昭63-153060号)、硬質含有還元剤を含有させる方法(特開昭63-272349号)などがある。しかしながら、これらの方法はいずれも親水性樹脂に劣化防止のための添加剤を加える方法であり、他の添加剤を加えるということは、それら親水性樹脂が衛生材料などに使用されることを考えると、安全性の面から必ずしも好ましいものではなかった。

そこで添加剤を多く用いて親水性樹脂の集積密度を高めることで、ゲル強度を高め耐久性を向上させる方法もあるが、これらの親水性樹脂は充分な耐久性を持たせるには、高交差のため吸水能

この様な親水性樹脂としては、例えばポリアクリル酸部分中和物炭酸塩(特開昭55-84304号)、炭酸アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物(特開昭49-43395号)、炭酸アクリル酸エステル共重合体の中和物(特開昭51-125468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の酸化物(特開昭52-14688号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物(特開昭53-15959号)またはこれらの炭酸塩などが知られている。

これら親水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に浸した際の高い吸水倍率や優れた吸水速度、水性液体を含んだ基材から液を吸い上げるための優れた吸引力などが求められる。

しかしながら、吸水性能の用途によっては、特に膨潤ゲルの耐久性、経時安定性上上記特性に加えて必要となる。例えば、従来の親水性樹脂を衛生材料として紙オムツなどに用いた場合、度を吸収した親水性樹脂の膨潤ゲルが経時的

特開平2-255804(3)

事が極端に低くなってしまふのが実情であった。この様に現在、安全性に優れ、吸水倍率が高く、且つ耐久性に優れた吸水性樹脂は得られていない。

また、上記の耐久性に加えて、オムツなどに組み込んだ際に膨潤ゲルのベツツキや透液性の低下などが問題になることがあった。吸水性樹脂には水溶性となる部分（以下、これを水可溶分と呼ぶ。）が存在し、これら水可溶分のため、吸水後の膨潤ゲルがベツツイたり、オムツなどの吸収物品に組み込んだ際にはこのベツツキのため透液性が低下し、新たな漏れが起るに等しい。また、水可溶分は一般に吸水倍率と正の相関関係にあり、水可溶分低減のためには吸水性樹脂の架橋密度を上げなければならず、その為には水可溶分の少ない吸水性樹脂は吸水倍率も低下してしまうのが実情であった。

しかし、この様な吸水性樹脂において架橋剤の配合量を増加すればするほど耐久性が向上することは公知であるが、架橋剤の量が増えればそれ

だけ吸水倍率が低下するという問題点があった。また吸水性樹脂の製造時に連鎖移動剤を使用することにより吸水倍率を向上させる技術が開示されている。（USP4598404）。しかしこの場合、水や生理食塩水に対する吸水倍率は確かに向上するが人尿に対しては吸水倍率の増加は殆ど認められていない。

【課題が解決しようとする課題】

本発明は上記現状に鑑みなされたものである。従って本発明の目的は耐久性の優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、生理食塩水に対しても、また特に人尿に対しても高い吸水倍率を示し、更にオムツに使用した際に優れた耐久性を示し、且つ該オムツでの戻り量も少なく、ゲルのベツツキ感が少なく透液性に優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、

(1) 特定量の架橋剤 (B) と水溶性連鎖移動剤 (C) を含有した水溶性エチレン性不飽和単量体 (A) 水溶液を特定の温度範囲で連鎖移動させることにより、吸水倍率を高く持ちつつ、耐久性が向上し、水可溶分の分子量の低下に伴いゲルのベツツキ感や透液性も改善された良好な吸水性樹脂 (D) が生成し得ること。

(2) さらに上記 (1) の製造方法で得られた吸水性樹脂 (D) の表面近傍を水性架橋剤 (E) で架橋させることにより、更に優れた吸水特性の改善効果を示し、高い吸水倍率を保ちつつ、より耐久性、ゲルのベツツキ感や透液性が向上し、吸水特性に優れた吸水性樹脂 (F) が得られること。

を見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

水溶性エチレン性不飽和単量体 (A) および該単量体 (A) に対し、架橋剤 (B) 0.005～5モル%、水溶性連鎖移動剤 (C) 0.001～1モル%を含有する30重量%～飽和濃度の該単量体 (A) 水溶液を分散剤の存在下、連鎖移動させること

を特徴とする耐久性の優れた吸水性樹脂 (D) の製造方法。

並びに、

水溶性エチレン性不飽和単量体 (A) および該単量体 (A) に対し、架橋剤 (B) 0.005～5モル%、水溶性連鎖移動剤 (C) 0.001～1モル%を含有する30重量%～飽和濃度の該単量体 (A) 水溶液を分散剤の存在下、連鎖移動させて得た吸水性樹脂 (D) の表面近傍を水性架橋剤 (E) 中の官能基と反応しうる水性架橋剤 (E) で架橋させることを特徴とする耐久性の優れた吸水性樹脂 (F) の製造方法。

に関するものである。

本発明をさらに詳しく説明する。

本発明に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体 (A)（以下、単量体 (A)）としては官能基を有するものであり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルベンゼン、スルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸

特開平2-255804(4)

、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン塩、
2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン塩、
及びそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、
アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロ
キシエチル(メタ)アクリレート、メトキシプロ
ピエチレングリコール(メタ)アクリレート、N,N-
ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,
N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート
、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリル
アミド、及びそれらの四級塩などを挙げることが
でき、これらの群から選ばれた少なくとも1種の
ものが使用できる。

なかでも上記の単量体(A)の内、得られる吸水性樹脂の性能やコストの点からアクリル酸を主成分として用いることが好ましく、その際にはアクリル酸及びそのアルカリ金属塩および/またはアンモニウム塩の含有率は単量体(A)の内では50重量%以上とすることが好ましく、更に好ましくは75重量%以上とすることである。

また本発明において耐久性の優れた吸水性樹脂

ルコル類：(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等の多価グリシジル化合物；エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン等の多価アミン；その他、多価オキサジン化合物、ハロエボキシ化合物、多価イソシアネート、多価金属塩等があり、また分子内に重合性不飽和基と反応性官能基を合わせ持つものとしてはグリシジル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、等を例示することが出来る。これらの架橋剤(B)のなかでは、分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を用いることが得られる吸水性樹脂の耐久性や吸水特性の点から特に好ましい。

これらの架橋剤(B)の本発明に於ける使用量は、目的とする吸水容量の吸水性を得るために水溶性連鎖移動剤(C)を用いない場合は同一条件で行う場合の架橋剤の使用量に比べて、2～100倍モル、更に好ましくは4～10倍モルである。具体的には、架橋剤(B)の使用量は単量体(A)に対して0.005～5モル%である。これら架橋剤(B)

を得るには分子内に2個以上の重合性不飽和基や反応性官能基を有する架橋剤(B)を特定数用いることが必須である。これら架橋剤(B)として例えば、分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物として、例えばN,N'-メチレンジスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレート、メタクリレート、(メタ)アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアルファミン、トリアルシアンレート、トリアルイソシアネレート、トリアルホスフェート等を挙げることができる。また反応性官能基を有するものとしては、例えば、単量体(A)がカルボキシル基を有する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価ア

の使用量が0.005モル%未満では得られた吸水性樹脂の吸水倍率は高いものが得られるが、耐久性に劣り且つ水可溶成分が多くその分子量も高いためグールのバツキ感や通液性に劣ったものとなる。また5モル%を超えて多く使用すると吸水倍率が非常に低いものになってしまう。また架橋剤の使用量は上述する水溶性連鎖移動剤(C)の使用量にもよるが、好ましくは0.02～1モル%であり、更に好ましくは0.02～0.4モル%であり、更に好ましくは0.04～0.2モル%である。

また上記架橋剤(B)の他に、グラフト重合によって樹脂を形成させる方法を用いてもよい。この様な方法として、セルロース、澱粉、ポリビニルアルコール等の親水性高分子の存在下に単量体(A)水溶液を重合させ、重合時にグラフト重合に起因する架橋を形成させる方法が挙げられ、これらの水溶性高分子は単量体(A)に対して1～50重量%の範囲で用いるのが好ましい。

本発明は特定量の水溶性連鎖移動剤(C)を用い

ることが必須である。

本発明の水溶性移動剤(1)は、特定量の水性連続移動剤(2)を選び、且つ通常の製造方法に比べて2〜100倍多量の水溶性移動剤(1)を高濃度として混合を行うことで初めて、耐久性が非常に優れ、生体浸透性のみならず人間に対しても高い吸水率を示し、また水可溶性の分子量が低いため、ゲルのベトク感や流液性の低下などの影響が少ない等と著しく、優れた吸水性能が得られる。

本発明に使用される水性連続移動剤(2)としては、水または水性エチレン性不飽和単量体に溶解するものであれば特に制限されず、チオール類、チオール酸、2級アルコール、アミン類、次亜硫酸塩などを挙げることができ、具体的にはメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、ドデシルメルカプトタン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、3-メルカプトプロピオン酸、イソプロパノール、次亜硫酸ナトリウム、塩酸、およびそれらの塩類が使用され、これら群から選ば

れと自己開環などの不要な反応が起こり吸水率が低下するため、重合時に使用できる開環剤(3)の量が限られ、そのため耐久性に乏しい吸水性能しか得られなかった。しかし本発明の方法によれば、水性連続移動剤(2)の使用量を適量にすることで自己開環反応が抑制され、開環剤(3)の使用量が厚み等するので耐久性に優れた高吸水倍率の吸水性樹脂を高濃度で生産性よく製造することができ。

また必要に応じて単量体(A)水溶液に増粘剤を使用してもよい。この様な増粘剤としては、例えばポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等を挙げることができる。

本発明に於て、上記単量体(A)水溶液を混合させ吸水性能を得る方法として、該単量体(A)水溶液を分散剤の存在下、混合不活性な疎水性有機溶剤中に分散して逆相懸濁重合が行われる。水性連続移動剤(2)による均一な連鎖移動反応や開環剤(3)による均一な開環反応を進行させ、より性能

特開平2-255804(5)

れる1種または2種以上を用いられるが、その用途から次亜硫酸ナトリウムなどの次亜硫酸塩を用いることが好ましい。

水性連続移動剤(2)の使用量は水性連続移動剤の種類や使用量、単量体(A)水溶液の濃度にもよるが、単量体(A)に対して0.001〜1モル%であり、好ましくは0.005〜0.3モル%である。この使用量が0.001モル%未満では、本発明の水溶性移動剤(1)の使用量では開環速度が高く吸水倍率が低くなりすぎて好ましくない。また1モル%を超えて多く使用すると水可溶性が増加し、耐久性が落ちて低下するので好ましくない。

本発明に用いられる単量体(A)水溶液の濃度としては30重量%〜飽和濃度、より好ましくは35重量%〜飽和濃度の範囲である。30重量%未満の濃度では単位反応当量あたりの生産性が下がり、また乾燥工程にも時間を要し、生産性が低下して工業的観点から好ましくない。従来の混合方法では生産性向上のため飽和濃度付近で混合を行う

の優れた吸水性能を得るためには重合熱が均一に除去されることが好ましい。そのためには重合ゲルが一体となる混合方法ではなく、有機溶剤中での逆相懸濁重合によると、重合ゲルは細かく均一に分散され重合熱が均一に除去されるため、均一な連鎖移動反応や開環反応が進行し、より性能の優れた吸水性能を得ることが出来る。

本発明に使用される分散剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤、セロロースエステル、セロロースエステル、セルロースエーテル等の繊維系高分子、ヘオレフィンと無水マレイン酸の共重合体またはそれらの誘導体等のカルボキシル基含有高分子等が挙げることができ、これらの群から1種または2種以上を用いることができる。好ましくは、HLB2〜7の非イオン系界面活性剤、更に好ましくはHLB2〜7のソルビタン脂肪酸エステルである。

本発明に使用される疎水性有機溶剤としては、

特開平2-255804(6)

遇えらば n -ペンタン、 n -ヘプタン、 n -オクタンの混合物を原料とする；シクロヘキサン、シクロオクタンのメチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素類；ペンセン、エチルペンセン等のアロマトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が加えられ、これらの群から選ばれる 1 種または 2 種以上が使用できる。特に好ましくは、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンである。炭素数

本発明に使用されるラジカル重合開始剤としては水溶性であるが特に制限なく、例えれば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；^{過酸水素}過酸化水素；ヒューチルハイドロパーオキシド等、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；2,2'-アゾビス[3-アミノノ（プロパン）二置換]等のアゾ化合物；その他、第一ニリウム塩、過マンガン酸塩等が挙げられる。

では、既存モノマー低減や調製期間、重合時間の短縮のため、重合開始剤量を増加すると自己重合性などの不良な反応が起ころうと吸水倍率が低下する。ため、使用できる開始剤量も限られてきていた。本発明の方法によれば、かかる欠点は改善され開始剤量は増加しても高性能の吸水樹脂が得られる。しかしそれよりも多く使用しても、重合反応に見合った効果が少ないばかりか、重合反応の経路が困難とまでしてしまうので好ましくない。

本発明の方法により逆相懸濁重合を行った場合、重合後の含水率によっては、得られた含水ゲル状物を更に乾燥することによって水性不溶物として使用される。乾燥方法としては公知の乾燥方法を用いることが、例えば重合等を用いた水性不溶物製剤中での共凝製水による方法や、含水ゲル状物を透過膜、通常の強制通風炉、减压乾燥機、マイクロ波乾燥器、赤外線乾燥器、放射能乾燥器等を用いる乾燥方法が挙げられ、またそれらの方法を組み合わせて乾燥を行ってよい。

さらに本種用は、前記製造方法によって得られ

中でも得られた親水性樹脂の性能面や分解生成物の安全性等の点から、過硫酸塩、過酸化水素、アゾ化合物よりなる群から選ばれる1種または2種以上が好ましい。

またラジカル重合開始剤が酸化性ラジカル重合開始剤の場合、還元剤を併用してレッドックス系開始剤として用いてもよい。用いる還元剤としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩（水素）塩；チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩；亜二チオン酸塩；硫酸第一鉄、硫酸第一鉄等の金属塩；アスコルビン酸等の有機還元剤；アミン、モノエタノールアミン等のアミン類が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の使用量は広い範囲とすることができ、通常、単量体(A)に対して0.001~2モル%の範囲とするのが好ましく、更に好ましくは0.01~0.5モル%の範囲である。この使用量が0.001モル%未満では重合時間や熟成期間が長くなり、また反応系ノーマーも多く、更に好ましくない。また従来の重合方法

吸水性樹脂(D)の表面近傍を特定の親水性樹脂(E)で被覆させた吸水性樹脂(F)の製造方法をも提供する。本発明の前記製造方法によって得られた吸水性樹脂(D)は、表面近傍に特定の親水性樹脂(E)を有する。従来吸水性樹脂に比べて著しい吸水特性の改善効果を示し、表面近傍を被覆した吸水性樹脂(F)は表面近傍を被覆する前の吸水性樹脂(D)に比べて、さらに耐久性に優れた吸水特性に優れたものになる。

本発明に於て使用される親水性基調剤[E]としてはカルボキシ基と反応して官能基を1分子当たり2個以上有する化合物[E-1]及び/または多価金属錯体[E-2]である。例えば親水性基調剤[D]がカルボキシ基を有する場合には、化合物[E-1]としてはエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、オクタセンリジオール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン

特開平2-255804(ア)

ン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価グリシジルエーテル化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、ポリエチレンジアミン等の多価アミン化合物；1,2-エチレンジオキサソリン、ポリイソプロペニルオキサソリン等の多価オキサソリン化合物；エピクロヒドリンなどのハロエポキシ化合物；その他の多価アリジン化合物、多価イソシアネート化合物などが挙げられ、多価金属塩(E-1)としては亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水溶性化合物及び塩化合物などが挙げられる。これらの群より1

種または2種以上を用いることが好ましく、中でも化合物(E-1)を必須に用いることが好ましく、特に多価アルコール類、多価グリシジル化合物類、多価アミン類を親水性増強剤(E)として用いることが表面張力調整の点から好ましい。また親水性増強剤(E)として、化合物(E-1)と多価金属塩(E-2)を併用して用いて親水性を向上させても構わない。

本発明に於て使用された親水性増強剤(E)の量は上記、製造方法によって得られた親水性樹脂(F)100重量部に対して、0.005〜5重量部、好ましくは0.01〜1重量部の範囲の割合であり、この範囲内の量であれば親水性に優れた表面張力調整剤としての親水性樹脂(F)が得られる。親水性増強剤(E)の量が5重量部を超える場合、不純液となるばかりか、未反応の親水性増強剤(E)が得られた親水性樹脂(F)に残存する可能性がある上に、適正な張力調整を達成する上で過剰量となり得られる親水性樹脂(F)の吸水率は小さくなり好ましくない。また0.005重量部未満の少

ない量では本発明の効果が得られにくい。

本発明に於て、親水性樹脂(F)と親水性増強剤(E)とを混合する際、水及び/または親水性有機溶剤(G)を用いてもよい。

本発明に於て、水の使用量は親水性樹脂(F)100重量部当り0.0〜10重量部、好ましくは0.5〜10重量部の範囲の割合である。

また親水性有機溶剤(G)として例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、1-iso-プロパノール、n-ブタノール、1-iso-ブタノール、n-ブタノール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N'-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類を挙げることができ、その使用量は親水性樹脂(F)100重量部に対して0〜20重量部、好ましくは0〜8重量部の範囲の割合である。

本発明に於て、親水性樹脂(F)を親水性増強剤(E)と混合し、親水性樹脂の表面張力を調整する

方法としては、以下の様な方法が例示される。

(1) 親水性樹脂(F)に親水性増強剤(E)および必要により、水（水蒸気）及び/または親水性有機溶剤(G)の混合液を添加、あるいは固液混合する方法、または、

(2) 親水性樹脂(F)を重合不活性な親水性有機溶剤中に分散・懸濁させ、親水性増強剤(E)および必要により、水及び/または親水性有機溶剤(G)を保持下に添加する方法。

この場合、親水性増強剤(E)を特定の界面活性剤を用いて、予め親水性有機溶剤に乳化、懸濁させその乳化液を親水性樹脂(F)の分散懸濁液中に添加する方法が好ましい。

または、

(3) 親水性樹脂(F)を水と親水性有機溶剤(G)の混合溶液中に分散させ、親水性増強剤(E)を添加する方法。

などが挙げられる。

以上の様にして、本発明の方法によって得られ

特開平2-255804 (B)

る吸水性樹脂(D)と親水性糊剤(E)および必要により、水及び/または親水性糊剤(E)を混合して得られた混合物を加熱処理するには、通常の加熱炉や加熱炉を用いることができる。例えば、滑動摩擦機器、回転乾燥器、円筒乾燥器、ねつ扣乾燥器、振動摩擦機器、振動乾燥器、振動乾燥器、振動乾燥器、振動乾燥器などである。又(E)の方法で吸水性樹脂(D)に有機溶剤中で親水性糊剤(E)を加えた後、有機溶剤中でそのまま加熱し反応させてもよい。

加熱処理温度は用いられる吸水性樹脂(E)の種類などにもよるが、40〜250℃が好ましく、より好ましくは70〜220℃の範囲である。40℃未満では反応に時間がかかり生産性の低下を招くのみならず、親水性糊剤(E)の一部が未反応となり得られた吸水性樹脂(F)に残存する恐れがあり好ましくない。250℃を越える高温では、吸水性樹脂(D)の種類によっては熱劣化が起こる場合があるので注意が必要である。

に糊剤量を減らして重合を行っていたため、膨潤ゲルの耐久性が乏しかったが、本発明の方法では多くの糊剤を用いても、高吸水率なため、膨潤ゲルが優れた耐久性を示す。

(1) 従来の吸水性樹脂では得られなかった、人尿に対する高い吸水率を示す。

(2) 用いる本量体を均和温度近くの高い温度で重合させても、自己発熱など不要な反応が抑えられた高活性の吸水性樹脂が得られる為、高濃度で重合が可能で高い生産性で製造ができる。

(4) 本発明の吸水性樹脂は高い吸水率を示すが、残留する水可溶分はその分子量が低いため、可溶分による膨潤ゲルのベツキや透液性の低下などの悪影響を及ぼさない。

(5) 表面近接を減らすことで、従来の吸水性樹脂の表面近接で得られなかった吸水特性の改善効果を示し、更に優れた耐久性や吸水速度を示す。

(6) 従来の、残存モノマー低減や誘導期間、重合時間の短縮のため重合開始量を増加させると、

[発明の効果]

本発明により得られる吸水性樹脂は従来の方法では得られなかった、膨潤ゲルの耐久性に優れ、生理食塩水や特に人尿に対しては高吸水率で、しかも水可溶分の分子量が低く、膨潤ゲルのベツキや透液性が大幅に改善された、安全な吸水性樹脂である。本発明の方法によればこの様な優れた吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体(A)を特定量の糊剤(B)及び特定量の水性性糊剤移動剤(C)の存在下で逆相懸濁重合を行うだけで簡単に製造でき、更に得られた吸水性樹脂(B)の表面近接を特定の吸水性糊剤(E)で開閉させ、吸水速度や耐久性の格段に向上された吸水性樹脂(F)が得られる。かかる吸水性樹脂(D)および(F)は、安価に製造でき従来にならぬ優れた吸水特性を有しているため、衛生材料、食品用、土木、農業などの分野に幅広く利用される。

この様に本発明の吸水性樹脂は、¹⁰以下に示す如くは、

(1) 従来の、高吸水率の吸水性樹脂を得るため

自己発熱などの不要な反応が起こり高吸水率のものが得られなかったが、重合開始量を増やしても高吸水率のものが得られ強い残存モノマー量となる。

等の優れた長所を有するものである。

[実施例]

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。尚、実施例に記述の吸水性樹脂の試験は下記の試験方法によって測定した値を示す。また、部は重量部を示す。

(1) 生理食塩水の吸水率

吸水性樹脂1.0gを150mlの0.9重量%塩化ナトリウム水溶液の中に入ったビーカーに浸漬し、ゆっくりリグマネックスターラーで攪拌した。8時間後に膨潤ゲルを表面で掻き出し、十分に水切りをした後の膨潤ゲルの重さを測定し、以下の式で吸水率を算出した。

特開平2-255804(9)

$$\text{吸水倍率 (g/g)} = \frac{\text{膨潤ゲルの重量}}{\text{吸水性樹脂の重量}}$$

(2) 人尿の吸水倍率

(1) の生理食塩水に代えて、成人男子 10 人からサンプリングした人尿を用いる以外は同様に行い、人尿での吸水倍率を測定した。

(3) 水可溶分

吸水性樹脂 0.5 g を 1000 ml の脱イオン水中に分散し、12 時間後、濾紙で濾過し、濾液中の固形分を測定して次式に従って水可溶分を求めた。

$$\text{水可溶分 (g)} = \frac{\text{濾液の重量 (g)} \times \text{濾液の固形分 (\%)}}{0.5 \text{ (g)}}$$

(4) 水可溶分の分子量

分子量が既知の種々のポリアクリル酸ナトリウムを標準にして、ゲルパーメーションクロマトグラフィーによって、(3) の方法でサンプリングした水可溶分の分子量を求めた。

(5) 膨潤ゲルの耐久性

ツグ(ドライ感)を手触りにて測定した。ドライ感の判定は、○～△～×の 3 段階評価とした。

○：膨潤ゲルはかなりサラサラしてドライ感がある。

△：一部、膨潤ゲルがベトツク。

×：膨潤ゲルがベトツキ、手がスベスベしている。

(6) 膨潤ゲルの透過性

第 1 図に示すように内径 53 mm のシャーレ 1 に吸水性樹脂 1.0 g を入れ、人尿 1.0 ml を注ぎ膨潤ゲル 2 を得る。膨潤ゲル 2 の上に直径 53 mm のパーバークオール 3 を置き、更に第 1 図に示すように、中央に突出した筒状部を有する円板状のアクリル樹脂製試験器 4 を置く。1 時間密着に放置した後、人尿 6 ml を注入口 5 より注ぎ、人尿が全てポリマー中に吸収されるまでの時間を測定し、それをもって、膨潤ゲルの透過性とする。

(実施例 1)

アクリル酸 2.1、8 g 及びアクリル酸ナトリウムの 3.7 重量 % 水溶液 22.8、6 g、塩基剤 (2)

不織布、織状バルブ、吸水紙および吸水フィルムからなる布製の予供用オムツ(重量 72 g)を半分に切り、ポリマー 2.5 g を織状バルブと吸水紙の間に均一に散布し、成人の人尿 120 ml を加えて 37℃ で放置し、6 時間、12 時間、18 時間後にオムツを開いて中の膨潤ゲルの様子を観察した。劣化状態の判定は、○～△～×の 3 段階評価とした。

○：膨潤ゲルの形状が保持されている。

△：一部、膨潤ゲルの形状が崩れている。

×：膨潤ゲルの形状が崩れ、ドロドロの粒状状となっている。

(6) もどり量

上記膨潤ゲルの耐久性試験に用いた 18 時間後の予供用オムツの不織布の上に 2 つ折りにした 23 cm × 23 cm のパーバークオールを 10 枚かぶせ、4.0 g/cm² の圧力を 1 分間かけてパーバークオールに覆ってきた尿の量を測定した。

(7) 膨潤ゲルのベトツキ

(1) で吸水倍率を測定した後の膨潤ゲルのベ

として、M₁、M₂、M₃、M₄、M₅、M₆、M₇、M₈、M₉、M₁₀、M₁₁、M₁₂、M₁₃、M₁₄、M₁₅、M₁₆、M₁₇、M₁₈、M₁₉、M₂₀、M₂₁、M₂₂、M₂₃、M₂₄、M₂₅、M₂₆、M₂₇、M₂₈、M₂₉、M₃₀、M₃₁、M₃₂、M₃₃、M₃₄、M₃₅、M₃₆、M₃₇、M₃₈、M₃₉、M₄₀、M₄₁、M₄₂、M₄₃、M₄₄、M₄₅、M₄₆、M₄₇、M₄₈、M₄₉、M₅₀、M₅₁、M₅₂、M₅₃、M₅₄、M₅₅、M₅₆、M₅₇、M₅₈、M₅₉、M₆₀、M₆₁、M₆₂、M₆₃、M₆₄、M₆₅、M₆₆、M₆₇、M₆₈、M₆₉、M₇₀、M₇₁、M₇₂、M₇₃、M₇₄、M₇₅、M₇₆、M₇₇、M₇₈、M₇₉、M₈₀、M₈₁、M₈₂、M₈₃、M₈₄、M₈₅、M₈₆、M₈₇、M₈₈、M₈₉、M₉₀、M₉₁、M₉₂、M₉₃、M₉₄、M₉₅、M₉₆、M₉₇、M₉₈、M₉₉、M₁₀₀、M₁₀₁、M₁₀₂、M₁₀₃、M₁₀₄、M₁₀₅、M₁₀₆、M₁₀₇、M₁₀₈、M₁₀₉、M₁₁₀、M₁₁₁、M₁₁₂、M₁₁₃、M₁₁₄、M₁₁₅、M₁₁₆、M₁₁₇、M₁₁₈、M₁₁₉、M₁₂₀、M₁₂₁、M₁₂₂、M₁₂₃、M₁₂₄、M₁₂₅、M₁₂₆、M₁₂₇、M₁₂₈、M₁₂₉、M₁₃₀、M₁₃₁、M₁₃₂、M₁₃₃、M₁₃₄、M₁₃₅、M₁₃₆、M₁₃₇、M₁₃₈、M₁₃₉、M₁₄₀、M₁₄₁、M₁₄₂、M₁₄₃、M₁₄₄、M₁₄₅、M₁₄₆、M₁₄₇、M₁₄₈、M₁₄₉、M₁₅₀、M₁₅₁、M₁₅₂、M₁₅₃、M₁₅₄、M₁₅₅、M₁₅₆、M₁₅₇、M₁₅₈、M₁₅₉、M₁₆₀、M₁₆₁、M₁₆₂、M₁₆₃、M₁₆₄、M₁₆₅、M₁₆₆、M₁₆₇、M₁₆₈、M₁₆₉、M₁₇₀、M₁₇₁、M₁₇₂、M₁₇₃、M₁₇₄、M₁₇₅、M₁₇₆、M₁₇₇、M₁₇₈、M₁₇₉、M₁₈₀、M₁₈₁、M₁₈₂、M₁₈₃、M₁₈₄、M₁₈₅、M₁₈₆、M₁₈₇、M₁₈₈、M₁₈₉、M₁₉₀、M₁₉₁、M₁₉₂、M₁₉₃、M₁₉₄、M₁₉₅、M₁₉₆、M₁₉₇、M₁₉₈、M₁₉₉、M₂₀₀、M₂₀₁、M₂₀₂、M₂₀₃、M₂₀₄、M₂₀₅、M₂₀₆、M₂₀₇、M₂₀₈、M₂₀₉、M₂₁₀、M₂₁₁、M₂₁₂、M₂₁₃、M₂₁₄、M₂₁₅、M₂₁₆、M₂₁₇、M₂₁₈、M₂₁₉、M₂₂₀、M₂₂₁、M₂₂₂、M₂₂₃、M₂₂₄、M₂₂₅、M₂₂₆、M₂₂₇、M₂₂₈、M₂₂₉、M₂₃₀、M₂₃₁、M₂₃₂、M₂₃₃、M₂₃₄、M₂₃₅、M₂₃₆、M₂₃₇、M₂₃₈、M₂₃₉、M₂₄₀、M₂₄₁、M₂₄₂、M₂₄₃、M₂₄₄、M₂₄₅、M₂₄₆、M₂₄₇、M₂₄₈、M₂₄₉、M₂₅₀、M₂₅₁、M₂₅₂、M₂₅₃、M₂₅₄、M₂₅₅、M₂₅₆、M₂₅₇、M₂₅₈、M₂₅₉、M₂₆₀、M₂₆₁、M₂₆₂、M₂₆₃、M₂₆₄、M₂₆₅、M₂₆₆、M₂₆₇、M₂₆₈、M₂₆₉、M₂₇₀、M₂₇₁、M₂₇₂、M₂₇₃、M₂₇₄、M₂₇₅、M₂₇₆、M₂₇₇、M₂₇₈、M₂₇₉、M₂₈₀、M₂₈₁、M₂₈₂、M₂₈₃、M₂₈₄、M₂₈₅、M₂₈₆、M₂₈₇、M₂₈₈、M₂₈₉、M₂₉₀、M₂₉₁、M₂₉₂、M₂₉₃、M₂₉₄、M₂₉₅、M₂₉₆、M₂₉₇、M₂₉₈、M₂₉₉、M₃₀₀、M₃₀₁、M₃₀₂、M₃₀₃、M₃₀₄、M₃₀₅、M₃₀₆、M₃₀₇、M₃₀₈、M₃₀₉、M₃₁₀、M₃₁₁、M₃₁₂、M₃₁₃、M₃₁₄、M₃₁₅、M₃₁₆、M₃₁₇、M₃₁₈、M₃₁₉、M₃₂₀、M₃₂₁、M₃₂₂、M₃₂₃、M₃₂₄、M₃₂₅、M₃₂₆、M₃₂₇、M₃₂₈、M₃₂₉、M₃₃₀、M₃₃₁、M₃₃₂、M₃₃₃、M₃₃₄、M₃₃₅、M₃₃₆、M₃₃₇、M₃₃₈、M₃₃₉、M₃₄₀、M₃₄₁、M₃₄₂、M₃₄₃、M₃₄₄、M₃₄₅、M₃₄₆、M₃₄₇、M₃₄₈、M₃₄₉、M₃₅₀、M₃₅₁、M₃₅₂、M₃₅₃、M₃₅₄、M₃₅₅、M₃₅₆、M₃₅₇、M₃₅₈、M₃₅₉、M₃₆₀、M₃₆₁、M₃₆₂、M₃₆₃、M₃₆₄、M₃₆₅、M₃₆₆、M₃₆₇、M₃₆₈、M₃₆₉、M₃₇₀、M₃₇₁、M₃₇₂、M₃₇₃、M₃₇₄、M₃₇₅、M₃₇₆、M₃₇₇、M₃₇₈、M₃₇₉、M₃₈₀、M₃₈₁、M₃₈₂、M₃₈₃、M₃₈₄、M₃₈₅、M₃₈₆、M₃₈₇、M₃₈₈、M₃₈₉、M₃₉₀、M₃₉₁、M₃₉₂、M₃₉₃、M₃₉₄、M₃₉₅、M₃₉₆、M₃₉₇、M₃₉₈、M₃₉₉、M₄₀₀、M₄₀₁、M₄₀₂、M₄₀₃、M₄₀₄、M₄₀₅、M₄₀₆、M₄₀₇、M₄₀₈、M₄₀₉、M₄₁₀、M₄₁₁、M₄₁₂、M₄₁₃、M₄₁₄、M₄₁₅、M₄₁₆、M₄₁₇、M₄₁₈、M₄₁₉、M₄₂₀、M₄₂₁、M₄₂₂、M₄₂₃、M₄₂₄、M₄₂₅、M₄₂₆、M₄₂₇、M₄₂₈、M₄₂₉、M₄₃₀、M₄₃₁、M₄₃₂、M₄₃₃、M₄₃₄、M₄₃₅、M₄₃₆、M₄₃₇、M₄₃₈、M₄₃₉、M₄₄₀、M₄₄₁、M₄₄₂、M₄₄₃、M₄₄₄、M₄₄₅、M₄₄₆、M₄₄₇、M₄₄₈、M₄₄₉、M₄₅₀、M₄₅₁、M₄₅₂、M₄₅₃、M₄₅₄、M₄₅₅、M₄₅₆、M₄₅₇、M₄₅₈、M₄₅₉、M₄₆₀、M₄₆₁、M₄₆₂、M₄₆₃、M₄₆₄、M₄₆₅、M₄₆₆、M₄₆₇、M₄₆₈、M₄₆₉、M₄₇₀、M₄₇₁、M₄₇₂、M₄₇₃、M₄₇₄、M₄₇₅、M₄₇₆、M₄₇₇、M₄₇₈、M₄₇₉、M₄₈₀、M₄₈₁、M₄₈₂、M₄₈₃、M₄₈₄、M₄₈₅、M₄₈₆、M₄₈₇、M₄₈₈、M₄₈₉、M₄₉₀、M₄₉₁、M₄₉₂、M₄₉₃、M₄₉₄、M₄₉₅、M₄₉₆、M₄₉₇、M₄₉₈、M₄₉₉、M₅₀₀、M₅₀₁、M₅₀₂、M₅₀₃、M₅₀₄、M₅₀₅、M₅₀₆、M₅₀₇、M₅₀₈、M₅₀₉、M₅₁₀、M₅₁₁、M₅₁₂、M₅₁₃、M₅₁₄、M₅₁₅、M₅₁₆、M₅₁₇、M₅₁₈、M₅₁₉、M₅₂₀、M₅₂₁、M₅₂₂、M₅₂₃、M₅₂₄、M₅₂₅、M₅₂₆、M₅₂₇、M₅₂₈、M₅₂₉、M₅₃₀、M₅₃₁、M₅₃₂、M₅₃₃、M₅₃₄、M₅₃₅、M₅₃₆、M₅₃₇、M₅₃₈、M₅₃₉、M₅₄₀、M₅₄₁、M₅₄₂、M₅₄₃、M₅₄₄、M₅₄₅、M₅₄₆、M₅₄₇、M₅₄₈、M₅₄₉、M₅₅₀、M₅₅₁、M₅₅₂、M₅₅₃、M₅₅₄、M₅₅₅、M₅₅₆、M₅₅₇、M₅₅₈、M₅₅₉、M₅₆₀、M₅₆₁、M₅₆₂、M₅₆₃、M₅₆₄、M₅₆₅、M₅₆₆、M₅₆₇、M₅₆₈、M₅₆₉、M₅₇₀、M₅₇₁、M₅₇₂、M₅₇₃、M₅₇₄、M₅₇₅、M₅₇₆、M₅₇₇、M₅₇₈、M₅₇₉、M₅₈₀、M₅₈₁、M₅₈₂、M₅₈₃、M₅₈₄、M₅₈₅、M₅₈₆、M₅₈₇、M₅₈₈、M₅₈₉、M₅₉₀、M₅₉₁、M₅₉₂、M₅₉₃、M₅₉₄、M₅₉₅、M₅₉₆、M₅₉₇、M₅₉₈、M₅₉₉、M₆₀₀、M₆₀₁、M₆₀₂、M₆₀₃、M₆₀₄、M₆₀₅、M₆₀₆、M₆₀₇、M₆₀₈、M₆₀₉、M₆₁₀、M₆₁₁、M₆₁₂、M₆₁₃、M₆₁₄、M₆₁₅、M₆₁₆、M₆₁₇、M₆₁₈、M₆₁₉、M₆₂₀、M₆₂₁、M₆₂₂、M₆₂₃、M₆₂₄、M₆₂₅、M₆₂₆、M₆₂₇、M₆₂₈、M₆₂₉、M₆₃₀、M₆₃₁、M₆₃₂、M₆₃₃、M₆₃₄、M₆₃₅、M₆₃₆、M₆₃₇、M₆₃₈、M₆₃₉、M₆₄₀、M₆₄₁、M₆₄₂、M₆₄₃、M₆₄₄、M₆₄₅、M₆₄₆、M₆₄₇、M₆₄₈、M₆₄₉、M₆₅₀、M₆₅₁、M₆₅₂、M₆₅₃、M₆₅₄、M₆₅₅、M₆₅₆、M₆₅₇、M₆₅₈、M₆₅₉、M₆₆₀、M₆₆₁、M₆₆₂、M₆₆₃、M₆₆₄、M₆₆₅、M₆₆₆、M₆₆₇、M₆₆₈、M₆₆₉、M₆₇₀、M₆₇₁、M₆₇₂、M₆₇₃、M₆₇₄、M₆₇₅、M₆₇₆、M₆₇₇、M₆₇₈、M₆₇₉、M₆₈₀、M₆₈₁、M₆₈₂、M₆₈₃、M₆₈₄、M₆₈₅、M₆₈₆、M₆₈₇、M₆₈₈、M₆₈₉、M₆₉₀、M₆₉₁、M₆₉₂、M₆₉₃、M₆₉₄、M₆₉₅、M₆₉₆、M₆₉₇、M₆₉₈、M₆₉₉、M₇₀₀、M₇₀₁、M₇₀₂、M₇₀₃、M₇₀₄、M₇₀₅、M₇₀₆、M₇₀₇、M₇₀₈、M₇₀₉、M₇₁₀、M₇₁₁、M₇₁₂、M₇₁₃、M₇₁₄、M₇₁₅、M₇₁₆、M₇₁₇、M₇₁₈、M₇₁₉、M₇₂₀、M₇₂₁、M₇₂₂、M₇₂₃、M₇₂₄、M₇₂₅、M₇₂₆、M₇₂₇、M₇₂₈、M₇₂₉、M₇₃₀、M₇₃₁、M₇₃₂、M₇₃₃、M₇₃₄、M₇₃₅、M₇₃₆、M₇₃₇、M₇₃₈、M₇₃₉、M₇₄₀、M₇₄₁、M₇₄₂、M₇₄₃、M₇₄₄、M₇₄₅、M₇₄₆、M₇₄₇、M₇₄₈、M₇₄₉、M₇₅₀、M₇₅₁、M₇₅₂、M₇₅₃、M₇₅₄、M₇₅₅、M₇₅₆、M₇₅₇、M₇₅₈、M₇₅₉、M₇₆₀、M₇₆₁、M₇₆₂、M₇₆₃、M₇₆₄、M₇₆₅、M₇₆₆、M₇₆₇、M₇₆₈、M₇₆₉、M₇₇₀、M₇₇₁、M₇₇₂、M₇₇₃、M₇₇₄、M₇₇₅、M₇₇₆、M₇₇₇、M₇₇₈、M₇₇₉、M₇₈₀、M₇₈₁、M₇₈₂、M₇₈₃、M₇₈₄、M₇₈₅、M₇₈₆、M₇₈₇、M₇₈₈、M₇₈₉、M₇₉₀、M₇₉₁、M₇₉₂、M₇₉₃、M₇₉₄、M₇₉₅、M₇₉₆、M₇₉₇、M₇₉₈、M₇₉₉、M₈₀₀、M₈₀₁、M₈₀₂、M₈₀₃、M₈₀₄、M₈₀₅、M₈₀₆、M₈₀₇、M₈₀₈、M₈₀₉、M₈₁₀、M₈₁₁、M₈₁₂、M₈₁₃、M₈₁₄、M₈₁₅、M₈₁₆、M₈₁₇、M₈₁₈、M₈₁₉、M₈₂₀、M₈₂₁、M₈₂₂、M₈₂₃、M₈₂₄、M₈₂₅、M₈₂₆、M₈₂₇、M₈₂₈、M₈₂₉、M₈₃₀、M₈₃₁、M₈₃₂、M₈₃₃、M₈₃₄、M₈₃₅、M₈₃₆、M₈₃₇、M₈₃₈、M₈₃₉、M₈₄₀、M₈₄₁、M₈₄₂、M₈₄₃、M₈₄₄、M₈₄₅、M₈₄₆、M₈₄₇、M₈₄₈、M₈₄₉、M₈₅₀、M₈₅₁、M₈₅₂、M₈₅₃、M₈₅₄、M₈₅₅、M₈₅₆、M₈₅₇、M₈₅₈、M₈₅₉、M₈₆₀、M₈₆₁、M₈₆₂、M₈₆₃、M₈₆₄、M₈₆₅、M₈₆₆、M₈₆₇、M₈₆₈、M₈₆₉、M₈₇₀、M₈₇₁、M₈₇₂、M₈₇₃、M₈₇₄、M₈₇₅、M₈₇₆、M₈₇₇、M₈₇₈、M₈₇₉、M₈₈₀、M₈₈₁、M₈₈₂、M₈₈₃、M₈₈₄、M₈₈₅、M₈₈₆、M₈₈₇、M₈₈₈、M₈₈₉、M₈₉₀、M₈₉₁、M₈₉₂、M₈₉₃、M₈₉₄、M₈₉₅、M₈₉₆、M₈₉₇、M₈₉₈、M₈₉₉、M₉₀₀、M₉₀₁、M₉₀₂、M₉₀₃、M₉₀₄、M₉₀₅、M₉₀₆、M₉₀₇、M₉₀₈、M₉₀₉、M₉₁₀、M₉₁₁、M₉₁₂、M₉₁₃、M₉₁₄、M₉₁₅、M₉₁₆、M₉₁₇、M₉₁₈、M₉₁₉、M₉₂₀、M₉₂₁、M₉₂₂、M₉₂₃、M₉₂₄、M₉₂₅、M₉₂₆、M₉₂₇、M₉₂₈、M₉₂₉、M₉₃₀、M₉₃₁、M₉₃₂、M₉₃₃、M₉₃₄、M₉₃₅、M₉₃₆、M₉₃₇、M₉₃₈、M₉₃₉、M₉₄₀、M₉₄₁、M₉₄₂、M₉₄₃、M₉₄₄、M₉₄₅、M₉₄₆、M₉₄₇、M₉₄₈、M₉₄₉、M₉₅₀、M₉₅₁、M₉₅₂、M₉₅₃、M₉₅₄、M₉₅₅、M₉₅₆、M₉₅₇、M₉₅₈、M₉₅₉、M₉₆₀、M<

特開平2-255804(10)

部分の水分を取り除いた後、温度を更に100℃で減圧乾燥させ吸水性樹脂(1)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(1)の生重、含水率、吸水率、吸水倍率、水可溶分、水可溶分の分子重、耐溶剤の耐久性、炭化率、グールのベトク、透水性を測定し、性能評価結果を第1表に示す。

【実施例2】

実施例1に於て、用いられる水溶性連鎖移動剤(C)として炭酸ジナトリウム1水和物の量を0.032g(対単量体(A)0.25モル%)とする以外、同様に行い、吸水性樹脂(2)を得た。

この吸水性樹脂(2)を同様評価し、結果を第1表に示す。

【実施例3】

実施例1に於て、用いられるイオン交換水の量を3gに更直し、単量体(A)の濃度を4.2%とした以外は同様に行い、吸水性樹脂(3)を得た。

この吸水性樹脂(3)を同様評価し、結果を第1表に示す。

分散させた。その後、溶液を65℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了させた。重合終了後、共沸脱水して大部分の水分を取り除いた後、減圧下に100℃で減圧乾燥させ吸水性樹脂(4)を得た。

この吸水性樹脂(4)を同様評価し、結果を第1表に示す。

【実施例5】

実施例1で得られた吸水性樹脂(1)100部にグリセリン1部、水6部及びメタノール4部からなる混合溶媒物を添加した。得られた混合物を180℃の温度で1時間加熱処理することにより吸水性樹脂(5)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(5)の分析結果を第1表に示す。

【実施例6】

実施例2で得られた吸水性樹脂(2)100部にシクロヘキサン200部に炭化下置炭させた。別にシクロヘキサン200部にソルビタンセラウレート0.5部、吸水性樹脂(6)としてポ

【実施例4】

アクリル酸21.6g及びアクリル酸ナトリウムの37重量%水溶液22.8g、架橋剤(1)としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.37g(対単量体(A)0.2モル%)、水溶性連鎖移動剤(C)としてナトリウムジ0.2g(対単量体(A)0.15モル%)、イオン交換水15.5gを用いて単量体濃度4.0%、中和率75%のモノマー水溶液を得。この単量体水溶液に過酸化カリウム0.2gを溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶液を攪拌し出した。

攪拌機、遠隔冷却器、温度計、酸素ガス導入管および滴下漏斗を付けた250ccの四つ口パラブルフラスコにn-ヘキサン1.0gを取り、分散剤としてシロキシ防錆エステル(第一工業製)とD-エースナフ-50、HLB=61.4、0.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶液を攪拌し出した。

次いで、該単量体水溶液を上記パラブルフラスコに加えて、230rpmで攪拌することにより

リエチレングリコールジグリシジルエーテル0.07部、水2部を加え、攪拌することにより、吸水性樹脂の分散液を調製し、上記吸水性樹脂(2)の懸濁液中に添加した後、72℃で2時間攪拌することによって吸水性樹脂(6)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(6)の分析結果を第1表に示す。

【実施例7】

実施例3で得られた吸水性樹脂(3)100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、水6部、イソプロピルアルコール1部を添加し、得られた混合物を乾燥機中に100℃、30分間加熱処理を行い、吸水性樹脂(7)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(7)の分析結果を第1表に示す。

【実施例8】

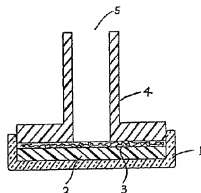
実施例4で得られた吸水性樹脂(4)100部にグリセリン1部、水6部、アセトン2部を加え、ジャケットを熱媒で230℃に加熱したプレングーに投入し、混合と加熱処理を行い吸水性樹脂

特開平2-255804(12)

4. 図面の簡単な説明

第1図は断面アルの透過性試験器具を示したものである。

- 1 …… シャーレ
- 2 …… 断面アル
- 3 …… ペーパータオル
- 4 …… アクリル板面試験器
- 5 …… 出入口



特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1図